

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3444 163 A 1

⑤1 Int. Cl. 4:
C 09 K 21/00
C 09 K 21/02
C 09 K 21/14

②1 Aktenzeichen: P 34 44 163.8
②2 Anmeldetag: 4. 12. 84
④3 Offenlegungstag: 5. 6. 86

Patentamt

DE 3444 163 A 1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Bonin, Wulf von, Dr.; Ebner, Harold, Dr., 5090
Leverkusen, DE

⑤4 Intumeszenzmassen.

Die Erfindung betrifft Intumeszenzmassen auf der Basis
von Silikaten und organischen Bestandteilen.

Patentansprüche

1. Halogenfreie Intumeszenzmassen, bestehend aus einer Mischung aus
- blähfähigen Silikaten
- 5 - Olefincopolymeren mit ungesättigten Estern
- pyrolytischen Ammoniakbildnern
 - Phosphorsäurespendern
- und gegebenenfalls Füllstoffen und sonstigen Hilfsmitteln.
- 10 2. Halogenfreie organisch-anorganische Intumeszenzmassen, bestehend aus einer bei Temperaturen unter 140°C hergestellten Mischung aus
- hydratwasserhaltigen Alkalisilikaten
 - Ethylen-Vinylester-Copolymeren
- 15 - pyrolytischen Ammoniakabspaltern
- Phosphorsäureestern
- und gegebenenfalls Füllstoffen, Farbgebern, Verdünnungsmitteln und sonstigen Hilfsmitteln.

3. Halogenfreie organisch-anorganische silikatische Intumeszenzmassen, bestehend aus einer bei Temperaturen unter 100°C hergestellten Abmischung von
- 5 - hydratwasserhaltigen Alkalisilikaten mit einem Verhältnis von $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ von 3 bis 1
 - Copolymerisaten des Ethylens mit 10 bis 65 % Vinylacetatanteil
 - Melamin
 - Trialkylphosphaten
- 10 und gegebenenfalls Füllstoffen, Farbgebern, Verdünnungsmitteln und sonstigen Hilfsmitteln.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Eck/bo/c

03.12.84

Intumeszenzmassen

Die Erfindung betrifft Intumeszenzmassen auf der Basis von Silikaten und organischen Bestandteilen.

5 Intumeszenzmassen auf Basis wasserhaltiger Alkalisilikate sind bekannt. Die wasserhaltigen Silikate selbst stellen eine spröde und feuchtigkeitsempfindliche Masse dar und werden daher nur als verstärktes, plattenförmiges Halbzeug verwendet, das zu Anwendungszwecken mit einem besonderen Oberflächenschutz versehen werden muß.

10 Intumeszenzmassen auf Basis mehr oder weniger reiner Alkalisilikate haben neben den geschilderten Nachteilen den Vorteil, weitgehend anorganisch aufgebaut zu sein und daher im Brand- bzw. Belastungsfall kaum zur Brandlast beizutragen.

15 Es sind Versuche bekannt geworden, Alkalisilikatpulver in nicht oder nur schwer brennende Polymere auf PVC- oder Polychloroprenbasis einzubetten und so zu besser handhabbaren Intumeszenzmaterialien zu kommen.

Le A 23 491

5 Durch die Umhüllung mit dem Polychloroprenmaterial wurde eine verbesserte Handhabbarkeit erzielt, indem nun flexible und gegen Feuchtezutritt einigermaßen geschützte Intumeszenzmassen zugänglich wurden. Diese enthalten jedoch das Halogen des schwer entflammbaren Polymers und entwickeln im Brandfall korrosive und je nach zusätzlichem Gehalt an Lösungsmitteln mehr oder weniger stark

rußende Brandgase.

10 Die Verarbeitbarkeit solcher Intumeszenzmaterialien ist aufgrund des Kautschukanteils oftmals nur unter Zuhilfenahme zusätzlicher, gegebenenfalls schwer entfernbare oder physiologisch nicht unbedenklicher Lösungsmittel möglich oder muß in Form von Halbzeugen vorgenommen werden.

15 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die Vorteile des anorganischen Intumeszenzmittels Alkalisilikat mit guter Handhabbarkeit und Alterungsbeständigkeit zu verbinden, ohne Halogenzusätze und die Möglichkeit des Entstehens stark rußender oder toxischer Brandgase in Kauf nehmen
20 zu müssen.

25 Erfindungsgemäß wird das Ziel erreicht durch Einarbeiten von pulverigen blähfähigen Alkalisilikathydraten bei Temperaturen unter 140°C, bzw. unterhalb der Dehydratisierungstemperatur in Copolymerisate von Olefinen z.B. des Ethylens, Propylens oder Butylens mit ungesättigten Estern, d.h. Estern ungesättigter Carbonsäuren oder Estern ungesättigter Alkohole, wobei zusätzlich Verbin-

dungen, die unter Pyrolysebedingungen Ammoniak abspalten können und solche, die unter Pyrolysebedingungen Phosphorsäure bilden können, gegebenenfalls mitverwendet und gegebenenfalls weiterhin Füllstoffe, Fasern,
5 Gleitmittel, Hydrophobiermittel, Farbgeber, Treibmittel und Weichmacher eingesetzt werden können.

Im Rahmen der Erfindung werden als besonders geeignete Polymerisate Ethylen-Vinylesterpolymerisate angesehen, die ein günstiges Brandverhalten zeigen, insbesondere
10 Copolymerisate des Ethylens mit Vinylacetat und Vinylacetat-Gehalten von 15 bis 60 Gew.-%.

Als pyrolytisch Ammoniak-abspaltende Verbindungen werden vor allem Melamin und dessen Salze bzw. sonstige Abkömmlinge eingesetzt. Es kommen aber auch sonstige Cyanursäureabkömmlinge oder Harnstoffe und Harnstoffabkömmlinge
15 sowie Ammoniumphosphate in Betracht, vor allem solche pyrolytischen Ammoniakabspalter mit Wasserlöslichkeiten unter 1 % bei Raumtemperatur.

Als Phosphorsäurespender werden vor allem die aliphatischen Phosphorsäureester wie Tributylphosphat oder Tri-
20 octylphosphat bzw. die aromatischen Phosphorsäureester, etwa Diphenylkresylphosphat eingesetzt.

Es können auch araliphatische Phosphate oder Phosphonate in Betracht kommen, bzw. sonstige wenig, d.h. unter 1 %
25 bei Raumtemperatur wasserlösliche Phosphorverbindungen wie Ammoniumpolyphosphat oder roter Phosphor bzw. phosphorhaltige Polymere.

Le A 23 491

5 Gegenstand der Erfindung sind daher organisch-anorganische Intumeszenzmassen, bestehend aus einer Abmischung blähfähiger Silikatpulver mit Copolymerisaten aus Ethylen und ungesättigten Estern hergestellt bei Temperaturen unter 140°C, bzw. unterhalb der Dehydratisierungstemperatur unter Mitverwendung von unter Pyrolysebedingungen Ammoniak und/oder Phosphorsäure bildenden Zusatzstoffen sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln sowie deren Herstellung und Verwendung.

10 Bevorzugte Intumeszenzmassen sind solche, bestehend aus

- hydratwasserhaltigen, blähfähigen Alkalisilikaten,
- Ethylenvinylester-Copolymeren,
- pyrolytischen Ammoniakabspaltern,
- Phosphorsäureestern,

15 - gegebenenfalls Füllstoffen, Stellmitteln, Fasern, Farbstoffen usw.

20 Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf halogenfreie organisch-anorganische Intumeszenzmassen auf Basis blähfähiger Alkalisilikate, bestehend aus einer bei Temperaturen unter 100°C hergestellten Abmischung von

- hydratwasserhaltigen, blähfähigen Alkalisilikatpulvern,

- Copolymerisaten des Ethylens mit Vinylacetat, Vinyl-
esteranteil 10 - 65 %,
- Melamin,
- Trialkylphosphaten,

5 wobei dieser Mischung gegebenenfalls noch Fasern, Füll-
stoffe, Weichmacher, Lösungsmittel, Flußmittel, Treib-
mitteln, Gleitmittel, Farbgeber und/oder sonstige Hilfs-
mittel zugesetzt werden können.

10 Das bei Beflammung entstehende aufgeblähte Silikatgerüst
hat eine starke Docht-Wirkung für die bei der Pyrolyse
organischer Verbindungen entstehenden Zersetzungsproduk-
te. Daher war es überraschend, daß im Gegensatz zur bis-
herigen, auf flammwidrige Polymere bezogenen Arbeitsweise,
auch ohne Mitverwendung von Halogen oder Antimon auch
15 halogenfreie Polymere für die Herstellung derartiger dem
Brandschutz dienender quasi nicht nachbrennender fast
rauchfreier, Intumeszenzmassen geeignet sein können, wenn
es sich z.B. um Copolymere aus Ethylen und Vinylestern
handelt.

20 Ferner war es überraschend, daß das stark alkalische Al-
kalisilikat weder in nennenswertem Umfang zur Verseifung
des nach üblichen Verfahren gut verseifbaren Ethylenvi-
nylesterpolymerisats führt und dabei unwirksam wird, noch
den Phosphorsäureester angreift, so daß ein alterungsbe-
25 ständiges Intumeszenzmaterial erhalten werden kann.

Le A 23 491

Außerdem war es überraschend, daß die Kombination aus den P-Estern und z.B. Vinylester Olefincopolymerisaten ein gegenüber P-Ester-freien Polymerisaten eine erheblich verbesserte Intumeszenz bei Beflammung zeigt.

- 5 Weiterhin ist es bemerkenswert, daß auch die relativ polaren Vinylestercopolymeren mit z.B. 45 % Vinylestergehalt das Silikat ausreichend gegen den Angriff von Feuchtigkeit schützen können.

- 10 Die erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen können als Kitte verwendet und dazu gegebenenfalls mit flüchtigen Lösungsmitteln formuliert werden oder auch thermoplastisch, z.B. mittels Extrusion, Coextrusion, Pressen oder Spritzguß zu Folien oder Profilen und sonstigen z.B. mit Fasern verstärkten oder unverstärkten Formkörpern verarbeitet
15 werden, wobei flexible bis harte, massive bis poröse bzw. geschäumte Formteile je nach Rezepturierung zugänglich sind. Diese können in vorliegender Form oder nach Beschichtung mit Lacken, sonstigen Beschichtungsmitteln oder Folien bzw. Einhüllen in Folien zur Erzielung besonderer Schutzeffekte Verwendung finden.
20

- Die Intumeszenzmassen der Erfindung eignen sich zur Abdichtung bzw. zum bei Beflammung oder Erhitzung erfolgenden Verschuß von Fugen, Hohlräumen, zur Erstellung von brandgeschützten Kabelschotts bzw. Schotts für Pneumatik-
25 leitungen, Kunststoffrohre usw. Auch die Herstellung von intumeszenten Schläuchen, Rohren, Kabelmänteln oder Schutzmanschetten ist in Betracht zu ziehen.

Hierbei ist von besonderem Vorteil die Kombination von Unempfindlichkeit gegen die Umgebungsatmosphäre mit, durch die Weichheit, Zähigkeit und Festigkeit gegebener, guter Handhabbarkeit und Halogenfreiheit.

- 5 Als blähfähige Silikate können auf Korngrößen vorwiegend unter 1 mm, z.B. zwischen 0,01 und 0,8 mm Durchmesser zerkleinerte Alkalisilikate verwendet werden, insbesondere Natriumsilikate des Handels mit Molverhältnissen $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ von 3,0 bis 1, vorzugsweise 2,5 bis 1,5. Die
10 Silikate enthalten etwa 5 bis 30 Gew.-% Hydratwasser, vorzugsweise 15 bis 25 %.

- Außer den vorzugsweise verwendeten Natriumsilikaten der obengenannten Zusammensetzung können auch Kalium-, Lithium- oder Ammoniumsilikate oder gemischte Alkali-Erd-
15 alkalischilikate, treibfähige Glimmersilikate oder auch stark hydratisierte Alkalisilikatgele verwendet werden. Letztere können durch Eindampfen von Wasserglaslösungen oder durch Gelieren von Wasserglaslösungen durch Zusätze, die z.B. CO_2 oder andere organische und/oder anorganische
20 Säuren freisetzen bzw. darstellen und mit den Wassergläsern unter Gelierung reagieren, hergestellt werden.

- Die blähfähigen Silikate sollen in die Olefincopolymerisate bei Temperaturen unter deren Dehydratisierungstemperatur, d.h. vorwiegend unter 140°C , insbesondere unter
25 100°C , vorzugsweise zwischen 20°C und 90°C eingearbeitet werden. Es kann vorteilhaft sein, diese Temperaturen bei der Herstellung bzw. Verarbeitung der erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen auch kurzfristig zu unter- oder zu über-

schreiten. So kann es möglich sein, die Einarbeitung der Silikate bei Temperaturen im Bereich um 100 - 140°C vorzunehmen. Ein kurzes Verweilen bei den höheren Temperaturen kann vorteilhaft sein. Die Einarbeitung kann z.B.
5 auf Walzen, Knetern, Mischern oder Schneckenmaschinen erfolgen.

Als Olefinpolymerisate werden vorzugsweise Ethylencopolymerisate mit 10 bis 65, vorzugsweise 35 - 55 Gew.-% ungesättigten Estern wie Acrylaten, Maleaten, Fumaraten,
10 Ithakonaten, Methacrylaten, Cyanacrylaten, Allylestern oder insbesondere Vinylestern wie vor allem Vinylacetat verwendet.

Vorzugsweise werden Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate mit 10 - 65, insbesondere 35 bis 55 Gew.-% Vinylacetat-
15 gehalt eingesetzt.

Als pyrolytische Ammoniakabspalter werden im Rahmen der Erfindung solche N-haltigen Verbindungen bezeichnet, die unter Pyrolysebedingungen Ammoniak bilden können.

Zumeist handelt es sich um Amine und deren Salze, Amide, Urethane, Harnstoffe bzw. deren Salze sowie die Aldehyd-Kondensate bzw. Methylol-Verbindungen bzw. Formaldehydharze solcher N-H-Gruppen enthaltender Verbindungen.
20 Sofern Salzbildung möglich ist, werden Salze der verschiedenen Säuren des Phosphors wie Ortho- oder Polyphosphate oder Phosphonate bevorzugt, z.B. Melaminphosphate
25 oder Ammoniumpolyphosphat, Ethylendiaminphosphat.

Beispielhaft seien genannt:

Le A 23 491

Harnstoff, Allophanat, Biuret, Melamin, Guanidin, Cyanamid, Dicyandiamid, Dicyandiamidin, Urethane, Hydrazodicarbonamid, Urazol, Cyanursäure sowie die Formaldehydumsetzungsprodukte solcher Verbindungen, z.B. Harnstoff-
5 bzw. Melamin-Methylolverbindungen und deren harzartige Kondensationsprodukte. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, die bei Raumtemperatur Löslichkeiten unter 1 Gew.-% in Wasser besitzen, z.B. Melamin.

10 Als Phosphorsäureester werden Ester der verschiedensten Säuren des Phosphors verstanden, z.B. der Phosphonsäuren, Phosphinsäuren oder vorzugsweise der Phosphorsäure.

Die Ester können aromatisch, araliphatisch oder bevorzugt aliphatisch sein. Neben aromatischen Estern wie Trikresyl- oder Diphenyl-Kresylphosphat werden vorzugsweise
15 aliphatische Typen wie etwa Tributylphosphat, Triethylphosphat oder Trioctylphosphat bzw. Triisooctylphosphat verwendet.

Es kommen auch oligomere oder polymere Ester der Phosphorsäuren in Betracht.

20 Von besonderem Interesse ist die hydrophobierende Wirkung der P-Ester höherer aliphatischer Alkohole mit mehr als 6 C-Atomen wie z.B. Octanol, bzw. Alkyl- oder Stearylalkohole und höhere, die einen zusätzlichen Schutz des Silikats bedeutet.

25 Die erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen enthalten 15 - 60, vorzugsweise 25 - 45 Gew.-% des Polymers, 10 - 80,

Le A 23 491

vorzugsweise 25 - 45 Gew.-% blähfähiges Silikat, 0 - 30, vorzugsweise 8 - 20 Gew.-% des pyrolytischen Ammoniakbildners sowie 0 - 40, vorzugsweise 5 - 20 Gew.-% des Phosphorsäureesters.

- 5 Alle Komponenten können Gemische darstellen; die Prozentgehalte ergänzen sich zu 100. Die Intumeszenzmassen können weiter modifiziert werden durch Zusatz von pulverförmigen, kugelförmigen, blättchenförmigen, hantelförmigen oder faserförmigen Füllstoffen, insbesondere von solchen,
10 die Faser- oder Kugel- oder Hohlkugelform besitzen, z.B. Flugaschen. Die Füllstoffe können organischen oder vorzugsweise anorganischen Charakter haben.

- Es handelt sich beispielsweise um Asphaltharze, Phenolharze, Ruß, Graphit, Blähgraphite, Holzmehl, Cellulose,
15 Kaolin, Talk, Aluminiumhydroxide, Al-oxid, Kreide, Ca-Phosphate, Gipse, Ettringit, Sand, Glas, Ca-Silikate, Alumosilikate, Dolomit, Asbest, Quarz usw.

- Die Füllstoffe werden bezogen auf die erfindungsgemäße Intumeszenzmasse in Mengen von 0 - 200, vorzugsweise 0 -
20 70 Gew.-% eingesetzt.

- Ferner können zugesetzt werden sonstige Hilfsmittel wie organische oder anorganische Farbgeber, z.B. Eisenoxidpigmente oder Gleitmittel wie Kohlenwasserstoffe, etwa Vaseline oder Paraffine, bzw. Silikone oder fettsaure
25 Salze, z.B. Erdalkalistearate.

Weiter sind von Interesse Treibmittel wie Pyrokohlensäureester, Azoverbindungen, etwa Azodicarbonamid, Frigene oder tief, d.h. unter 100°C siedende Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe, etwa Petrolether oder
5 Methylenchlorid. Von besonderem Interesse sind relativ leicht flüchtige Verdünnungsmittel wie unter 100°C siedende Alkohole, Ester oder Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Ethanol, Isopropanol, Ethylacetat, t.-Butanol.

Mit Hilfe solcher Verdünnungsmittel können die Intumeszenz-
10 massen reversibel auf die gewünschte Konsistenz eingestellt werden. Sie können per Spachtel oder Kittpistole oder gegebenenfalls als Anstrich appliziert werden. Zu diesem Zweck werden die Verdünnungsmittel z.B. Isopropanol in Mengen von 0 - 50, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%,
15 bezogen auf Intumeszenzmasse dieser zugesetzt bzw. in diese eingearbeitet.

Während die weiche, bzw. verdünnte Intumeszenzmasse üblicherweise per Spachtel, Pinsel oder Kittpistole appliziert wird, können die reinen erfindungsgemäßen
20 Intumeszenzmassen bei Temperaturen von ca. 40 bis 140, vorzugsweise 60 - 95°C durch Extrusion, durch Walzen, Pressen oder Spritzgießen zu Formkörpern verarbeitet werden, die bei Raumtemperatur formstabil sind, z.B. Folien, Profile, Rohre, Hohlkörper, Gehäuse, Dichtungen
25 usw.

Die Formteile können noch durch z.B. aufgepreßte, aufgeschweißte, aufgeklebte, auflamierte, eingelegte oder aufgebrachte Gewebe, Vliesse, Folie, Gewirke oder Fasern

Le A 23 491

bzw. Drähte und Geflechte verstärkt werden, seien sie nun aus Metall, etwa Eisen, oder Glas bzw. sonstigen Mineralfasern, C-Fasern oder organischem Fasermaterial, z.B. Baumwolle bzw. Polyolefin oder Aramid. Die erfindungs-
5 gemäßen Intumeszenzmassen lassen sich verschweißen, thermisch verformen, spanabhebend bearbeiten oder kleben und beschichten.

Sie können Bestandteile von Sandwich- oder sonstigen Werkstoffkombinationen sein.

- 10 Man kann aus den erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen z.B. durch Einarbeiten in oder Aufrakeln auf Textilien aus organischen oder anorganischen Fasern, durch Sprühen, Verpressen oder Formgießen und Gelieren, durch Schnei-
15 den oder Schmelzen, Formkörper oder Beläge fabrizieren, die bei Temperaturen zwischen ca. 200 und 350°C aufschäumen und so eine Flammenausbreitung verhindern, die also als Dichtelemente, Sicherungsvorrichtung, Brand-
20 sperren geeignet sind. Man kann Ver fugungen vornehmen, Kabeldurchbrüche, Maueröffnungen verschließen, wobei z.B. auch eine Art Beton aus dem Intumeszenzmittel und Steinen und/oder geblähten Teilchen wie Bläh-ton, Bläh-
glas, Vermiculite, Perlit u.ä. und/oder auch Schaumstoff-
perlen auf z.B. Polystyrolbasis hergestellt und verwen-
det werden kann.
- 25 Von Interesse ist auch die Herstellung von Brandschutz vermittelnden Polsterbeschichtungen, Polsterbelägen und Textilbeschichtungen bzw. Textilkaschierungen mittels der neuen, flexiblen Intumeszenzmassen.

Le A 23 491

Ebenfalls ist von Interesse die Herstellung von gegebenenfalls armierten Beschichtungen nahezu beliebiger Dicke auf Metall, z.B. Stahlträgern und -blechen, Holz, z.B. Türblättern, Dachbalken, auf Mauerwerk, auf Kunststoffen, 5 seien es Kabelisolierungen oder Schaumstoffplatten. Wenn man die Beschichtungen auf einer tragfähigen Platte oder Stützkonstruktion vornimmt, z.B. in, bzw. auf einer Reckmetallplatte, einer Wabenplatte aus Metall, Pappe, Papier, Holz, Keramik oder Kunststoff, dann können so leicht 10 feuerhemmende Platten oder Wandelemente hergestellt werden.

Die Intumeszenzmassen sind auch für die Herstellung von feuerhemmenden Antidröhnbelägen oder Schallschutzelementen von Interesse, sowie für Zwecke der Energieabsorption.

15 Auch die Innenbeschichtung von feuerhemmenden Türen, die im Brandfall aufschäumt und isolierend wirkt, ist in Betracht zu ziehen, desgleichen die Herstellung von Tür- oder sonstigen Dichtungen, die im Brandfall aufschäumen und den vorgelagerten Schlitz abdichten. Man kann auch 20 Dichtprofile, z.B. aus elastischem Material, mit den erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen füllen oder hinterfüllen und so eine Brandschutzdichtung erzielen. Durch geeignete Anordnung kann man in Kaminen, Lüftungs- und Klimaanlage, Rohrleitungen und Ein-/Austrittsöffnungen 25 Sperren aufbauen, die im Fall einer Erhitzung auf ca. 300°C, bis 400°C den weiteren Durchtritt von Gasen bremsen oder verhindern. Solche Anordnungen sind z.B. Stapel von in geringen Abständen parallel liegenden

Le A 23 491

Platten, mit den Intumeszenzmassen beschichtete Siebe und Lochblenden oder mit Granulaten der Intumeszenzmassen locker gefüllte Rohrabchnitte, bzw. Rohre und Innenbeschichtung aus den erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen. Die gegebenenfalls geschäumten Intumeszenzmassen können auch als Filterelemente für Gase eingesetzt werden, die sich bei zu großer Temperaturerhöhung verschließen.

Die erfindungsgemäßen Intumeszenzmassen beginnen ab etwa 150°C aufzuschäumen. Bei Beflammung werden im allgemeinen mehr als 100 % Volumenzunahme erzielt. Der entstehende Schaum liefert nur wenig Rauch bei der Beflammung und hat eine gegenüber reinem Na-Silikatschaum verbesserte Standfestigkeit in der Flamme.

Bei der Mitverwendung von aromatischen Phosphorsäureestern und bei der Verwendung von Polyalkoholen oder Kohlehydraten z.B. Cellulosepulvern oder -fasern als Zusatzstoffe können besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden.

Im folgenden soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden, die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, falls nichts anderes vermerkt ist:

Als Polymeres wird verwendet:

Ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetateinbau von ca. 45 % (Polymer V); Levapren 450^(R), Bayer AG.

Ein Ethylen-Ethylacrylatpolymer mit einem Ethylacrylat-einbau von ca. 30 % (Polymer E).

Als blähfähiges Silikat wird verwendet:

- 5 Ein Natriumsilikat, Molverhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, ca. 2,1; Hydratwassergehalt ca. 19 %, Korngrößen: weniger als 1 % bleiben auf einem 0,8 mm-Sieb zurück und mehr als 90 % auf einem 0,05 mm-Sieb (Silikat X).

Silikat X aber 25 % Wassergehalt (Silikat Y).

Als Phosphorsäureester (P-Ester) wird eingesetzt:

- 10 Tributylphosphat (P-Ester B)
Trioctylphosphat (P-Ester O)
Diphenyl-kresylphosphat (P-Ester K)

Als pyrolytischer NH_3 -Bildner wird eingesetzt:

- Melamin (N-Bildner M)
15 Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat (N-Bildner H)

Als Verdünnungsmittel wird Isopropanol eingesetzt.

Als Füllstoffe werden verwendet:

Le A 23 491

Flugasche, Alumosilikat-Hohlperlen 300 g/l (Füllstoff F)
Glasfasern, Länge ca. 3 mm (Füllstoff G)
Polypropylenfaserschnitt, Länge ca. 3 mm (Füllstoff P)
Aluminiumhydroxid (Füllstoff L)

- 5 Im folgenden sind die Zusammensetzungen der beispielhaften Intumeszenzmassen und ihr Intumeszenzverhalten bei 400°C tabellarisch aufgeführt.

Le A 23 491

Beispiel-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Polymer	% V 31	V 31	E 25	V 30	V 33	V 53	V 30	V 33	V 30	V 26
Silikat	X 39	V 40	X 40	V 40	X 42	V 22	V 40	X 45	X 42	X 48
N-Bildner	M 15	H 14	M 25	H 15	M 5	M 20	M 15	M 12	M 15	M 13
P-Ester	K 15	B 15	O 10	O 15	B 20	K 5	O 15	B 10	O 13	O 13
Verdünner	--	--	--	17,5	--	--	20	--	--	--
Füllstoff	--	G 3	F 10	--	L 50	P 1,5	--	--	--	G 1
Intumeszenz										
I ca.Vol-% (abgerundet)	600	350	550	400	300	250	700	650	600	600
II ca.Vol-% (abgerundet)	550	350	550	350	300	300	650	650	600	550
III ca.Vol-% (abgerundet)	650	300	550	400	300	300	700	600	650	600

Aus den Intumeszenzmischungen werden bei 85°C auf der Presse münzenartige Prüfkörper von 5 mm Höhe und 2 cm Durchmesser gepreßt.

5 Zur Intumeszenzprüfung werden die Prüflinge auf den Messingboden eines Metallzylinders mit 2,1 cm Durchmesser gelegt und in einen auf 400°C vorgeheizten Umluftschrank gebracht. Nach 1 h wird die Steighöhe des gebildeten Intumeszenzschaumes gemessen und so die prozentuale Volumenvergrößerung ermittelt. Die Werte (abgerundete Mittelwerte aus 3 Bestimmungen) sind in der Tabelle festgehalten (I).

15 Weiterhin sind aufgeführt die Intumeszenzwerte (II) nach 3 Monaten, Lagerung bei 75°C und (III) nach 3 Monaten Lagerung bei 20°C und 95 % rel. Luftfeuchte. Es zeigt sich die gute Alterungsbeständigkeit der Intumeszenzmassen.

20 Zur Prüfung auf Nachbrennen wird der beschriebene Prüfkörper auf ein Drahtsieb mit ca. 2 mm Maschenlänge gelegt und von unten mit der entleuchteten Flamme eines Erdgas-Bunsenbrenners beflammt. Nach 1 Min. Beflammung wird der Brenner entfernt und der Probekörper auf Nachbrennen geprüft. Keines der aufgeführten Muster der Beispiele 1 - 9 zeigte ein über 10 Sek. hinausgehendes Nachbrennen.

25 Auf einem Schneckenextruder wird die Mischung gemäß Beispiel 1 bei ca. 85°C Schneckentemperatur und 62°C Düsentemperatur zu einem Bandprofil mit rechteckigem Querschnitt, Breite 20 mm, Höhe 4 mm, extrudiert. Nach dem

Abkühlen wird ein flexibles, formstabiles Band erhalten, das sich aufwickeln läßt. Dieses Band wird auf die Stirnseite einer Calciumsilikatplatte von 4 cm Dicke mittig genagelt und dem Band gegenüber in 5 mm Abstand wird die
5 Stirnseite einer unbehandelten Silikatplatte angeordnet, so daß eine einseitig mit dem Intumeszenzmaterial versehene Fuge entsteht.

Diese Fuge wird in eine Kleinbrandkammer in Anlehnung an DIN 4102 eingebaut und nach der Einheitstemperaturkurve
10 beflammt. Die Fuge ist nach ca. 6 Minuten völlig geschlossen, nach 2 Stunden ist der Fugenabschluß noch gewahrt, die Fugenoberfläche hat eine Temperatur von 123°C auf der feuerabgewandten Seite.

Dieser Versuch wird mit gleichem Erfolg auch mit der Intumeszenzmasse gemäß Beispiel 9 und 10 wiederholt.
15

Die Intumeszenzmasse gemäß Beispiel 7 wird in eine Kittpistole gebracht und mittels einer vorgesetzten Düse in eine Fuge gemäß dem vorbeschriebenen Versuch gepreßt. Nach einer Trockenzeit von 35 Tagen wird die Fuge in der
20 Kleinbrandkammer getestet. Nach 2 Stunden ist der Abschluß der Fuge noch gewahrt und die Fugenoberfläche hat eine Temperatur von 170°C auf der feuerabgewandten Seite. Das gleiche Ergebnis wird auch bei einer 2 cm breiten Fuge erzielt.

Le A 23 491